11 Veröffentlichungsnummer:

0 268 192

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- 21 Anmeldenummer: 87116621.1
- 2 Anmeldetag: 11.11.87

(5) Int. Cl.4: **C07B 59/00** , C07C 69/54 , C07C 69/533 , C07C 69/653 , C07C 121/38

- 3 Priorität: 15.11.86 DE 3639117
- Veröffentlichungstag der Anmeldung:25.05.88 Patentblatt 88/21
- Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE
- Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Postfach 80 03 20 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)
- Erfinder: Wegener, Peter, Dr. Am Eichkopf 4 D-6240 Königstein/Taunus(DE) Erfinder: Heumüller, Rudolf, Dr. Sodener Weg 1 D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

- (Meth)Acrylsäureester.
- Durch Veresterung von ganz oder teilweise deuterierter (Meth)Acrylsäure mit Alkoholen, welche keinen oder nur wenig Wasserstoff im Molekül besitzen, erhält man Monomere, die nach der Polymerisation transparente polymere Materialien mit geringer Dämpfung für Lichtwellen und hoher Glastemperatur ergeben.

EP 0 268 192 A

(Meth)Acrylsäureester

Die Erfindung bezieht sich auf Ester der ganz oder teilweise deuterierten (Meth)Acrylsäure mit Alkoholen, welche keinen oder nur wenig Wasserstoff im Molekül besitzen, Verfahren zur Herstellung dieser Ester und deren Verwendung zur Herstellung von transparenten polymeren Materialien für Lichtwellenleiter. Verschiedene Ester von perdeuterierter Methacrylsäure und ihre Anwendung zur Herstellung von trnsparenten Polymeren für Lichtwellenleiter sind bekannt.

So sind bekannt Fluoralkylester von deuterierter Methacrylsäure der Formel

$$CD_2 = C CD_3$$
 $COOCH$
 R^2

worin R¹ und R² niedere Fluoralkylreste oder Wasserstoffatome darstellen, wobei jedoch mindestens einer der beiden Reste ein niederer Fluoralkylrest sein soll (vgl. JP-OS 61-20906). Namentlich erwähnt sind 2,2,2-Trifluorethyl, 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propyl und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propyl. Allerdings enthalten diese Ester noch realtiv viele Wasserstoffatome im Molekül, welche dämpfend auf die Lichtdurchlässigkeit der aus diesen Estern hergestellten Polymeren wirken.

Weiterhin sind Ester der ganz oder teilweise deuterierten Methacrylsäure mit Borneol, Isoborneol und Fenchylalkohol bekannt (vgl. EP-A 144712; US-PS 4575188). In der Alkoholkomponente dieser Ester tragen allerdings die Methylgruppen beträchtlich zum Restwasserstoffgehalt der Ester bei, da ihre Wasserstoffatome nur schwierig durch Deuterium ersetzt werden können.

Bekanntermaßen wird durch ein Wasserstoffatom pro Mol Monomer die Dämpfung der Lichtdurchlässigkeit des Polymers im Wellenlängenbereich von 600 bis 800 nm infolge von Absorption um ca. 11 dB/km angehoben. Es war nun wünschenswert, Monomere zu finden, die den daraus druch Polymerisation hergestellten polymeren transparenten Materialien eine möglichst geringe Dämpfung verleihen. Gleichzeitig sollten die transparenten polymeren Materialien einen Glaspunkt T $_{\rm G}$ besitzen, welcher höher ist als der des bisher hauptsächlich verwendeten Polymethylmethacrylats ($T_{\rm G}=105\,^{\circ}{\rm C}$).

Es wurde gefunden, daß die Aufgabe gelöst werden kann, wenn ganz oder teilweise deuterierte (Meth)-Acrylsäure mit bestimmten Alkoholen, welche keinen oder nur wenig Wasserstoff im Molekül besitzen, verestert wird.

Somit betrifft die Erfindung eine Verbindung der Formel (I)

$$R^{1}$$
 $C = C - C00 - R^{4}$ (I),

worin

 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff-oder Deuteriumatom bedeuten, R^3 H, D, -CH₃, -CH₂D, -CHD₂ oder -CD₃ ist und

5 R4 eine der Gruppen -C(CH₃)₂-CN, -C(CD₃)₂-CN,

50

5

10

20

30

35

bedeutet, wobei die Ringe deuteriert sein können, und, wenn R³ -CD₃ ist,

R⁴ zusätzlich -C(CF₃)₂-CF(CF₃)₂, -CF(CF₃)₂ oder -CD(CF₃)₂ bedeutet.

5

10

25

30

40

45

50

55

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung transparenter polymerer Materialien.

In der Formel (I) sind R¹ und R² vorzugsweise ein Deuteriumatom, ist R³ vorzugsweise ein Deuteriumatom oder eine der Gruppen -CH₂, -CH₂D, -CHD₂ oder -CD₃, insbesondere ein Deuteriumatom oder eine Perdeuteromethylgruppe, ist R⁴ vorzugsweise

wobei die Ringe deuteriert sein können, und im Falle, daß $R^3 = -CD_3$ ist, zusätzlich $-C(CF_3)_2-CF(CF_3)_2$, $-CF(CF_3)_2$ oder $-CD(CF_3)_2$.

Die Säurekomponente der erfindungsgemäßen Ester sind somit vorzugsweise deuterierte Acrylsäure und Methacrylsäure. Die Herstellung der deuterierten Säuren ist an sich bekannt, sie kann beispielsweise auf die folgende Art durchgeführt werden.

In einem Reaktor werden Methyl(meth)acrylat, Deuteriumoxid, ein Edelmetallsalz und ein Polymerisationsinhibitor mehrere Stunden bei einer Temperatur um 100°C gerührt.

Auch ist es möglich, perdeuterierte Acrylsäure nach der folgenden Reaktionsgleichung zu gewinnen:

H-C=C-COOR
$$\xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2}$$
 D-C=C-COOR $\xrightarrow{\text{Katalysator}}$ D₂C=CD-COOR $\xrightarrow{\text{D}_2\text{-Gas}}$

Aus den Estern lassen sich bei Bedarf die entsprechenden Säuren gewinnen. Für die weitere Umsetzung (Veresterung) wird die Säure der Formel II

$$R^{1}$$
 $C=C-CO-R^{5}$
(II),

worin R¹, R² und R³ die obengenannte Bedeutung haben, als solche (R⁵ = OH oder OD) oder in Form eines Säurehalogenids (R⁵ = Cl oder Br, vorzugsweise Cl) eingesetzt. Das Säurehalogenid wird mit Hilfe eines

üblichen Halogenierungsmittels hergestellt, z.B. Oxalylchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortrichlorid und insbesondere Thionylchlorid. Die Halogenierung mit Thionylchlorid erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators wie Dimethylformamid. Die Umsetzung wird in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, z.B. Toluol, Xylol oder Trimethylbenzol, als Lösungsmittel durchgeführt, und die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 50 bis 100°C vorzugsweise 70 bis 90°C.

Sodann wird die (Meth)Acrylsäure bzw. das Säurehalogenid mit einer Verbindung der Formel (III) HOR⁴ (III), worin

R4 die obengenannte Bedeutung hat, umgesetzt.

Für die Veresterung der Alkohole HO-C(CH₃)-CN, HO-CD(CF₃)₂, HO-CF(CF₃)₂ und HO-C(CF₃)₂-CF(CF₃)₂ wird vorzugsweise das Säurehalogenid verwendet.

Die Veresterung wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel durchgeführt, und die Reaktionstemperatur beträgt -10 bis 50°C, vorzugsweise 0 bis 25°C. Als Lösungsmittel dient ein polares organisches Lösungsmittel, insbesondere ein symmetrischer, asymmetrischer oder cyclischer Ether, z.B. Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, ein aliphatischer Halogenkohlenwasserstoff, vorzugsweise Chlorkohlenwasserstoff, z.B. Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1-Dichlorethan und 1,2-Dichlorethan, ein aromatischer Halogenkohlenwasserstoff, vorzugsweise Chlorkohlenwasserstoff, z.B. Chlorbenzol und 1,2-oder 1,3-Dichlorbenzol, oder ein aliphatisches oder aromatisches Nitril, z.B. Acetonitril und Benzonitril. Das Lösungsmittel kann auch ein Gemisch von mehreren polaren Lösungsmitteln sein. Es ist zweckmäßig, die Veresterung des Säurehalogenids mit dem Alkohol in Gegenwart einer organischen Base durchzuführen, insbesondere eines Trialkylamins mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen. Die Base wird in einer Menge von 0,5 bis 2 mol, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mol, eingesetzt (bezogen auf 1 mol Säurehalogenid). Aus dem Reaktionsgemisch wird der erhaltene Ester durch Destillation, vorzugsweise bei einem Druck von 1013 bis 200 mbar, oder nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels - durch Heißextraktion des festen Rückstandes mit einem unpolaren Lösungsmittel, vorzugsweise einem aliphatischen Kohlenwasserstoff wie n-Hexan, und anschließende Kristallisation isoliert. Es ist zweckmäßig, die Destillation in Gegenwart eines üblichen Polymerisationsinhibitors, z.B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, durchzuführen; dieser wird in einer Menge von 100 bis 500 ppm (bezogen auf Säurehalogenid verwendet. Die Sumpftemperatur liegt im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 85°C. Zur weiteren Reinigung wird der Ester erneut destilliert, vorzugsweise bei vermindertem Druck, oder umkristallisiert.

Der Alkohol wird in einer Menge von 0,5 mol, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mol, eingesetzt (bezogen auf 1 mol (Meth)Acrylsäure).

Eine weitere Veresterungsmethode ist das Arbeiten in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, beispielsweise Oleum.

Die (Meth)Acrylsäureester des Bicycloheptyl-(Norbornyl-) und des Tricycloheptylalkohols können nach bekannten Methoden durch säurekatalysierte Addition der (Meth)Acrylsäure an Bicyclohepten bzw. Bicycloheptadien hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Ester ergeben nach bekannter radikalischer Polymerisation allein, untereinander und/oder anderen Comonomeren, beispielsweise Methacrylsäureester aliphatischer oder alicyclischer Alkohole, transparente polymere Materialien, welche eine geringe Dämpfung für eingestrahltes Licht und eine hohe Glastemperatur T_Gbesitzen. Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ester verwendeten Alkohole enthalten entweder keinen oder nur wenig Wasserstoff im Molekül.

Die cyclischen Alkohole vom Norbornen-Typ (Bicyclo-2.2.1-heptanol-2 und Tricyclo-2.2.1.0^{2.6}-heptanol-3) bieten gegenüber Borneol und Isoborneol, deren Methacrylsäureester bekannt sind, den Vorteil eines günstigeren C/H-Verhältnisses und die Möglichkeit, auf Grund einer Wagner-Meerwein-Umlagerung alle Wasserstoffatome durch katalytischen H/D-Austausch mit D₂O durch Deuterium zu ersetzen. Da bei der Additionsreaktion ein Gemisch von exo-und endo-Norbornylalkohol-2 bzw. exo-und endo-Tricycloheptyalkohol-3 entsteht, wird die Anisotropie eines aus den Estern hergestellten Polymerisats verringert, wodurch die Transparenz erhöht wird.

Die aus den Estern erhaltenen transparenten polymeren Materialien werden zur Herstellung von Lichtwellenleitern, Resistmaterialien, Linsen, optischen Datenspeichermedien und anderen transparenten Gegenständen verwendet.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

55

Methacrylsäure-2-cyan-isopropylester

Zu 10 ml Methacrylsäurechlorid (0,103 M) in 50 ml Methyl-tert.-Butylether wurden 9 ml 2-Cyanisopropylalkohol (0,098 M) gegeben, danach unter Eiskühlung 15 ml Triethylamin zugetropft und der Ansatz 1 Stunde gerührt. Das Triethylammoniumhydrochlorid wurde abfiltriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum destilliert. Bei 49 - 50°C/1,3 mbar wurden 7,9 g Methacrylsäure-2-cyan-isopropylester abdestilliert, entsprechend 51,6 % Ausbeute. IR(CH₂Cl₂): C=O bei 1750 cm⁻¹, C=N bei 2290 cm⁻¹ (-schwach) Molmasse: 153

10

3

Beispiel 2

Die per-deuterierte Verbindung wurde analog aus Methacrylsäurechlorid-D5 und 2-Cyan-isopropylalkohol-D6 hergestellt. Ausbeute 90 g, Siedepunkt: 53°C/1,3 mbar. Molmasse : 164

15

Beispiel 3

In je 5 ml des Methacrylsäure-2-cyan-isopropylesters gemäß Beispiel 1 und 2 wurde jeweils 50 mg Di-Lauroylperoxid gelöst und die Lösungen 20 Stunden bei 50°C, dann 2 Stunden bei 90°C gehalten. Man erhielt glasklare Polymere, deren Glastemperatur bei 117°C liegt, Zersetzungstemperatur 220°C.

Beispiel 4

25

Methacrylsäure-norbornylester

165 g Norbornen (= 1,75 M) wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst, dazu wurde 1 g tert. Butylbrenzcatechin als Stabilisator gegeben. Unter Rühren und Kühlung wurde bei 30 - 40°C eine Mischung von 150 ml Methacrylsäure und 15 ml BF₃-Etherat zugetropft, Dauer 2 Stunden. Die Mischung wurde noch 2 Stunden gerührt, die Lösung mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und durch Destillation aufkonzentriert. Der dickflüssige Rückstand wurde bei Kp = 52°C/0,013 mbar im Ölpumpen-Vakuum destilliert. Man erhielt 210 g Methacrylsäure-norbornylester, entsprechend 66 % Ausbeute. IR-(CH₂Cl₂) C = 0 bei 17010 cm⁻¹.

Molmasse: 180

Das H¹-NMR-Spektrum war im Einklang mit der angegebenen Struktur.

Beispiel 5

40

Ausgehend von Methacrylsäure-D5 und partiell deuterierten Norbonen konnte der (im Norbornyl-Rest partiell) deuterierte Ester analog Beispiel 4 hergestellt werden, wobei die Ausbeute und Siedepunkt der undeuterierten Verbindung entsprechen.

45

Beispiel 6

Je 5 ml der reinen Verbindungen aus Beispiel 4 und Beispiel 5 wurden mit je 50 mg Dilauroylperoxid 20 Stunden bei 50°C, dann 2 Stunden bei 90°C gehalten. Man erhielt glasklare, harte Polymere. Die Differentialthermoanalyse ergab 2 T _G-Werte von 120,8°C und 172°C, Zersetzungstemperatur 225°C.

Beispiel 7

Perdeutero-methacrylsäure-perfluor-dimethylbutyl-ester

10 ml Methacrylsäurechlorid-D5, gelöst in 50 ml Methyl-tert.-Butylether, wurde mit 40 g Perfluordimethyl-butan-2-ol versetzt. Unter Rühren und Kühlung wurden 17 ml Triethylamin eingetropft. Die Temperatur wurde bei 20°C gehalten. Nach 1 Stunde wurde das ausgefallene Triethylammoniumhydrochlorid abgesaugt und das Filtrat destilliert. Der Perdeuteromethacrylsäure-perfluordimethylbutylester siedete bei 45°C/11 mbar. Die Ausbeute betrug 14 g, entsprechend 28,5 % d.Th.

Der Ester war mit 1 % Dilauroylperoxid polymerisierbar (20 h bei 50°C, 1 h bei 90°C) und lieferte ein glasklares Polymerisat mit einer Glastemperatur von 111°C.

70

Beispiel 8

Acrylsäure-tricyclo-2.2.1.0 2.6-heptyl-3-ester

*†*5

30 ml Norbornadien (= 0,32 M) wurden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu der Lösung bei 20°C eine Mischung von 20 ml Acrylsäure (= 0,29 M) 0,5 g tert.-Butylbrenzcatechin und 3 ml BF₃-Etherat unter Rühren zugetropft.

Man beobachtete eine leicht exotherme Reaktion. Nach 6 Stunden wurde der Ansatz in einen Scheidetrichter überführt und dort mit Wasser gewaschen und danach getrocknet. Bei der folgenden Destillation gingen bei 60°C und 1,7 mbar 12,6 g einer Substanz über. Die Substanz hatte eine Molmasse von 164, aus dem H¹-und C¹³-NMR-Spektrum ergab sich die Struktur eines Acrylsäure-tricyclo-2.2.1.0²-6-heptyl-3-esters. Ausbeute 26,5 %.

25

30

Beispiel 9

Methacrylsäure-tricyclo-2.2.1.02.6-heptyl-3-ester

Analog Beispiel 8 wurden 35 ml Norbornadien, gelöst in 50 ml CH₂Cl₂, mit einer Mischung von 25 ml Methacrylsäure, 5 ml BF₃-Etherat und 1 g tert.-Butylbrenzçatechin (als Stabilisator) versetzt. Nach 6 Stunden leicht exothermer Reaktion wurde der Ansatz wie im Beispiel 8 aufgearbeitet.

Kp. 75° - 85°C bei 1,7 mbar, Ausbeute 32 g = 62 % d.Th., Molmasse 178.

Aus dem H¹-und C¹³-NMR Spektrum ergab sich die Struktur eines Methacrylsäure-tricyclo-2.2.1.0 ^{2.6}- heptyl-3-esters.

Beispiel 10

Perdeutero-methacrylsäure-deuterohexafluorisopropylester

30 ml perdeuterierte Methacrylsäure und 45 ml perdeuteriertes Hexazfluorisopropanol (hergestellt durch katalytische Hydrierung von Hexafluoraceton mit D₂ an einem Pd/C-Katalysator) wurden mit 75 ml 16 %igem Oleum gemischt. Dabei stieg die Temperatur auf 40°C. Nach 15 Minuten wurde die Mischung in einen Dünnschichtverdampfer überführt und bei einer Wandtemperatur von 130°C und einem Vakuum von 44 mbar destilliert. Bei einer Kopftemperatur von 50 bis 60°C gingen 60 g roher Perdeuteromethacrylsäuredeuterohexafluorisopropylester über, welcher nochmals destilliert wurde. Man erhielt 50 g Endprodukt, entsprechend einer Ausbeute von 60 % d.Th.

Der Ester ließ sich mittels 0,1 Gew.-% Dilauroylperoxid polymerisieren und lieferte ein Polymerisat mit einem T_G-Wert von 74°C und einer Zersetzungstemperatur größer 200°C.

Beispiel 11

Perdeutero-methacrylsäure-perfluorisopropylester

12.9 g 0,222 M) Kaliumflorid wurden in 80 ml Diglykoldimethylether suspendiert. In diese Suspension wurden bei Raumtemperatur 33 g (0,198 M) Hexafluoraceton eingeleitet. Dann wurde der Ansatz noch 2 Stunden gerührt und danach das nicht gelöste Kaliumfluorid abgetrennt. In das Filtrat wurden bei Raumtemperatur 22 g (0,2 M) Methacrylsäurechlorid-D₅ eingetropft und das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde weitergerührt. Nach Abtrennung des entstandenen Feststoffes wurde das Filtrat destilliert.

Farblose Flüssigkeit, KP. 45,2 - 45,4°C/80 mbar. Ausbeute 32 g = 64 % d.Th.

Der Ester ließ sich mittels 0,5 Gew.-% Dilauroylperoxid während 24 Stunden bei 50°C zu einem glasklaren Polymeren mit einem T_G-Wert von 76°C polymerisieren.

Ansprüche

1. Verbindung der Formel (I)

worin

15

20

30

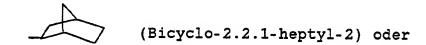
35

45

50

55

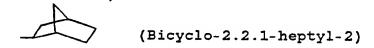
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff-oder Deuteriumatom bedeuten, R³ H, D, -CH₃, -CH₂D, -CHD₂ oder -CD₃ ist und R⁴ eine der Gruppen -C(CH₃)₂-CN, -C(CD₃)₂-CN,



(Tricyclo-2.2.1^{2,6}-heptyl-3),

bedeutet, wobei die Ringe deuteriert sein können, und, wenn R³ -CD₃ ist, R⁴ zusätzlich -C(CF₃)₂-CF(CH₃)₂, CF(CF₃)₂ oder -CD(CF₃)₂ bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) R³ -D, -CH₃, -CH₂D, -CHD₂ oder -CD₃ ist und R⁴



(Tricyclo-2.2.1.0^{2.6}-heptyl-3),

wobei die Ringe deuteriert sein können, und im Falle von R³ = -CD₃ zusätzlich -C(CF₃)₂-CF(CF₃)₂, CF(CF₃)₂ oder -CD(CF₃)₂ bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)

$$R^{1}$$
 $R_{2}^{2}C = C - C00 - R^{5}$
(II),

worin R¹,R² und R³ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und R⁵ ein Halogenatom, eine OH-Gruppe oder eine OD-Gruppe ist, mit einer Verbindung der Formel (III) HOR⁴ (III),

worin R⁴ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, bei einer Temperatur von -10 bis 50°C in Gegenwart eines Katalysators.

4. Verwendung der Verbindung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung transparenter polymerer Materialien.

Patentansprüche für den folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I)

$$R^{1}$$
 R^{3} $C = C - C00 - R^{4}$ (I),

worin

5

†5

20

25

30

35

50

 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff-oder Deuteriumatom bedeuten, R^3 H, D, -CH₃, -CH₂D, -CHD₂ oder -CD₃ ist und R^4 eine der Gruppen -C(CH₃)₂-CN, -C(CD₃)₂-CN,

1

(Bicyclo-2.2.1-heptyl-2) oder

40

(Tricyclo-2.2.1^{2,6}-heptyl-3),

bedeutet, wobei die Ringe deuteriert sein können, und, wenn R³ -CD₃ ist, R⁴ zusätzlich -C(CF₃)₂-CF(CH₃)₂, CF(CF₃)₂ oder -CD(CF₃)₂ bedeutet, durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)

 R^{1} R^{3} $R_{2}C = C - COO - R^{5}$ (II),

worin R¹,R² und R³ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und R⁵ ein Halogenatom, eine OH-Gruppe oder eine OD-Gruppe ist, mit einer Verbindung der Formel (III) HOR⁴ (III),

worin R⁴ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, bei einer Temperatur von -10 bis 50°C in Gegenwart eines Katalysators.

0 268 192

2. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten Verbindung zur Herstellung transparenter polyme-

	rer Materialien.		The second of the second secon	
5				
70				
15				
20				
25				
30		·		
35				
40				
45				
50				
55				